

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

(11) N° de publication :  
(A n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction).

**2 498 194**

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

(21) **N° 82 00629**

(54) Procédé pour polymériser des monomères vinyliques en présence de carboxyméthylcellulose.

(51) Classification internationale (Int. Cl. 3). C 08 F 212/36, 2/08, 212/08, 220/06.

(22) Date de dépôt..... 15 janvier 1982.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : Japon, 17 janvier 1981, n° 5751/81.

(41) Date de la mise à la disposition du  
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 29 du 23-7-1982.

(71) Déposant : Société dite : MITSUBISHI CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, résidant au Japon.

(72) Invention de : Yoshiharu Misaka et Takamitsu Morita.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Beau de Loménie,  
55, rue d'Amsterdam, 75008 Paris.

D Vente des fascicules à l'IMPRIMERIE NATIONALE, 27, rue de la Convention — 75732 PARIS CEDEX 15

La présente invention se rapporte à un procédé de polymérisation en suspension et concerne plus particulièrement un procédé pour polymériser en suspension un mélange d'un monomère monovinylique et d'un monomère polyvinylique par utilisation de la 5 carboxyméthylcellulose (en abrégé ci-après "CMC") en tant qu'agent dispersant.

Les polymères en billes obtenus par polymérisation en suspension d'un mélange d'un monomère monovinylique et d'un monomère polyvinylique dans l'eau ont été utilisés par exemple en tant que 10 polymères de base pour des résines échangeuses d'ions. Pour cette application, la résine échangeuse d'ions pouvant être utilisée pour garnir une colonne dans laquelle on fait passer de l'eau, on préfère les polymères en billes à dimension de particule relativement forte dont la perméabilité à l'eau est supérieure.

15 Ainsi par exemple, on connaît déjà un procédé pour obtenir un polymère en billes par polymérisation en suspension d'un ester acrylique ou méthacrylique qui constitue le monomère monovinylique et du divinylbenzène qui constitue le monomère polyvinylique. Selon ce procédé, on obtient des polymères en billes à une dimension de particule relativement forte en agissant sur les conditions de la polymérisation et par exemple en agitant lentement le bain de polymérisation. Toutefois, lorsque les polymères en billes obtenus par ce procédé doivent être utilisés comme résines échangeuses d'ions, il faut au préalable hydrolyser les groupes ester carboxylique du polymère.

25 Si l'on utilise par ailleurs l'acide acrylique ou l'acide méthacrylique en tant que monomère monovinylique, les opérations sont simplifiées parce qu'il n'est plus nécessaire d'hydrolyser le polymère en billes obtenu. Toutefois, lorsqu'on polymérisé en suspension l'acide acrylique ou méthacrylique avec du divinylbenzène dans l'eau, on ajoute 30 en général à la polymérisation un sel tel que le chlorure de sodium à la phase aqueuse afin de diminuer la solubilité des monomères dans l'eau (cette polymérisation est appelée "polymérisation avec relargage") ; en effet, l'acide acrylique et l'acide méthacrylique sont très solubles dans l'eau. Dans ce procédé, on utilise en général comme agent dispersant la CMC qui est bien soluble car si l'on utilisait un agent dispersant à solubilité limitée, on risquerait de provoquer sa précipitation dans le mélange de polymérisation.

Or quand on polymérisé avec relargage en utilisant l'acide acrylique ou méthacrylique en tant que monomère monovinylique et la CMC en tant qu'agent dispersant, il est extrêmement difficile de parvenir à des polymères en billes à grosses dimensions de particules, même en agissant sur les conditions de la polymérisation.

Notamment, dans une polymérisation avec relargage, on ne peut pas maintenir l'émulsion du type huile-dans-l'eau à l'état dispersé si l'on agite trop lentement en raison de la forte différence de densité existant entre la phase aqueuse qui contient une proportion importante du sel et la phase des monomères.

D'autre part, lorsqu'on polymérisé en suspension du styrène en tant que monomère monovinylique et du divinylbenzène en tant que monomère polyvinylique en présence de CMC en tant qu'agent dispersant, on sait qu'on peut ajouter au mélange de polymérisation afin d'obtenir des polymères en billes poreuses, un composé organique dont la densité est inférieure à celle des monomères, par exemple du toluène. Toutefois, avec ce procédé, il est extrêmement difficile d'obtenir des polymères à forte dimension de particule, aussi forte que dans le cas où on utilise l'acide acrylique ou méthacrylique, en raison de la forte différence de densité entre la phase aqueuse et la phase des monomères.

A la lumière des connaissances décrites ci-dessus et à la suite d'études variées relativement à un procédé permettant d'obtenir des polymères en billes à forte dimension de particule par polymérisation en suspension d'un monomère monovinylique et d'un monomère polyvinylique avec utilisation de la CMC en tant qu'agent dispersant, on a trouvé qu'on pouvait obtenir des polymères en billes à forte dimension de particule en polymérisant en suspension en présence d'un composé déterminé dans le système de polymérisation dans le cas où on utilise l'acide méthacrylique, l'acide acrylique ou le styrène en tant que monomère monovinylique, et que l'on pouvait obtenir des polymères en billes à forte dimension de particule dans le cas où on utilise d'autres monomères monovinyliques. Ces découvertes sont à la base de la présente invention.

Celle-ci concerne en conséquence un procédé de polymérisation en suspension dans lequel on polymérisé en suspension un mélange d'un monomère monovinylique et d'un monomère polyvinylique

dans l'eau par utilisation de la CMC en tant qu'agent dispersant, procédé qui se caractérise en ce que le système de polymérisation contient au moins un composé d'un métal choisi dans le groupe formé par le fer, le zinc et le cuivre en quantités de 0,5 à 10 % en poids, 5 exprimées en métal, par rapport à la CMC.

Parmi les monomères monovinyliques qu'on peut utiliser dans l'invention, on citera des monomères aromatiques monovinyliques comme le styrène, le méthylstyrène, l'éthylstyrène, le chlorostyrène, le chlorure de vinylbenzyle, etc., et des monomères aliphatiques 10 monovinyliques comme l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de butyle, le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle, le méthacrylate de butyle, etc. Parmi les monomères polyvinyliques qu'on peut utiliser dans 15 l'invention, on citera des monomères aromatiques polyvinyliques comme le divinylbenzène, le divinyltoluène, le divinylxylène, etc. et des monomères aliphatiques polyvinyliques comme le diacrylate de l'éthylène-glycol, le diméthacrylate de l'éthylène-glycol, l'adipate de divinyle, etc.

Conformément à l'invention, on applique tout particulièremen 20 t le procédé à la polymérisation en suspension d'un mélange d'un monomère monovinylique comprenant de l'acide méthacrylique, de l'acide acrylique ou du styrène en tant que composant principal, et d'un monomère polyvinylique comprenant du divinylbenzène en tant que 25 composant principal, parce que les polymères en billes obtenus sont à forte dimension de particule.

Quoique les proportions relatives entre le monomère monovinylique et le monomère polyvinylique varient selon l'application prévue pour le polymère en billes, la quantité du monomère polyvinylique 30 représente en général de 1 à 120 moles %, de préférence de 2 à 60 moles %, pour 1 mole du monomère monovinylique.

Lorsqu'on polymérisé en suspension dans l'eau les monomères décrits ci-dessus, la quantité d'eau représente en général de 1 à 20 fois et de préférence de 3 à 10 fois le poids total des monomères.

35 Si on utilise par exemple dans l'invention l'acide acrylique ou l'acide méthacrylique en tant que monomère monovinylique, il est préférable de procéder à une polymérisation avec relargage.

Dans un tel cas, on utilise de préférence une solution aqueuse de chlorure de sodium, de chlorure de magnésium ou de chlorure de calcium à une concentration de 15 à 25 % en poids en tant que phase aqueuse.

En outre, dans l'invention, on utilise la CMC comme

5 agent dispersant. La quantité de CMC utilisée représente en général de 0,1 à 5 % et de préférence de 0,5 à 2 % du poids de l'eau. Si la quantité utilisée est trop faible, on ne peut pas parvenir à un bon état de dispersion huile-dans-l'eau. Par contre, si elle est trop forte, la viscosité du mélange de polymérisation augmente.

10 Parmi les inducteurs de polymérisation qu'on peut utiliser, on citera des peroxydes comme le peroxyde de benzoyle, le peroxyde d'acétyle, le peroxyde de lauroyle, l'hydroperoxyde de cumène, un hydroperoxyde tertiaire, etc., et des composés azoïques comme l'azo-bis-isobutyronitrile, etc. Les inducteurs de polymérisation sont en 15 général utilisés en quantités de 50 à 50 000 ppm, de préférence de 1000 à 20 000 ppm par rapport au poids total des monomères.

En outre, l'invention peut être appliquée à un procédé de préparation de polymères en billes poreuses, procédé qui consiste à polymériser en suspension en utilisant par exemple le styrène en 20 tant que monomère monovinylique en présence d'un composé organique.

Dans un tel cas, on ajoute un composé organique comme le toluène, l'hexane, la méthylisobutylcétone, etc., en quantité de 50 à 150 % du poids des monomères. Il est particulièrement recommandé d'appliquer le procédé selon l'invention dans les cas où le composé organique 25 ajouté a une densité inférieure à celle des monomères en raison de la grande différence de densité qui en résulte entre la phase aqueuse et la phase des monomères.

Conformément à l'invention, il est essentiel qu'au moins un composé d'un métal choisi dans le groupe formé par le fer, le zinc 30 et le cuivre soit présent dans le système de polymérisation. Parmi ces métaux, on préfère le fer.

On peut utiliser un composé quelconque qui n'affecte pas dans une mesure appréciable la réaction de polymérisation. Ainsi, par exemple, on peut utiliser d'une manière générale les halogénures 35 tels que les chlorures, etc., les sels minéraux tels que les sulfates, les nitrates, les phosphates, etc., les sels d'acides organiques tels que les oxalates, les acétates, etc., et les hydroxydes ou oxydes des

métaux décrits ci-dessus. Ces composés sont utilisés en quantités de 0,5 à 10 % en poids, de préférence de 0,8 à 8 % en poids, exprimées en métal, par rapport au poids de la CMC. Si la quantité utilisée est trop faible, il est impossible d'augmenter la dimension de particule 5 des polymères en billes. Par contre, si elle est trop forte, il y a un risque d'inhibition de la réaction de polymérisation.

Pour introduire le composé métallique à la concentration prescrite dans le système de polymérisation, il y a avantage à le dissoudre ou à le mettre en suspension dans l'eau, formant ainsi une 10 phase aqueuse, ou dans les monomères, et à les introduire ensuite dans le mélange de polymérisation. Toutefois, on peut observer d'autres modes opératoires.

La température de polymérisation va en général de 60 à 15 100°C et la durée de polymérisation de 4 à 20 heures environ. La polymérisation est effectuée sous agitation. La vitesse de rotation de l'agitateur dépend de la dimension de l'appareil mais dans un appareil industriel classique, elle peut aller par exemple de 5 à 100 tr/min.

Dans un mode de réalisation du procédé selon l'invention, 20 on introduit par exemple dans un réacteur doublé de verre et équipé d'un agitateur l'eau contenant en solution les quantités prescrites de CMC et des composés métalliques selon l'invention puis on ajoute ensuite les monomères et l'inducteur de polymérisation. Après avoir transformé le mélange en suspension du type huile-dans-l'eau par agitation, on chasse l'air en introduisant de l'azote et on fait 25 réagir en contrôlant la température qu'on maintient au niveau prescrit. Après polymérisation, les polymères en billes contenus dans le mélange peuvent être isolés par filtration et lavés selon des techniques classiques.

Lorsqu'on utilise des monomères corrosifs comme l'acide 30 acrylique ou l'acide méthacrylique, un doublage de verre convient en tant que matériau de réacteur mais on peut également utiliser d'autres matériaux anticorrosion tels que des doublages de résine anticorrosion, par exemple de polytétrafluoréthylène.

Le procédé selon l'invention permet d'obtenir de manière 35 stable et reproductible des polymères en billes à forte dimension de particule en ajoutant le composé métallique spécifié au système de polymérisation même s'il y a une forte différence de densité entre la

phase monomère et la phase aqueuse dans le système de polymérisation en suspension. Les polymères en billes obtenus conviennent par exemple à l'utilisation en tant que résines échangeuses d'ions car ils offrent une moins grande résistance au passage de liquides et la différence de 5 pression du liquide est moins forte.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans toutefois la limiter ; dans ces exemples, les indications de parties et de % s'entendent en poids sauf mention contraire.

Exemple 1

10 Dans un réacteur en verre de 3 litres équipé d'un agitateur, d'un dispositif de contrôle de la température et d'une tubulure d'introduction d'azote, on introduit 2 326 g d'eau, 259 g de chlorure de sodium technique, 4,5 g de CMC et l'un des composés métalliques énumérés dans le tableau I ci-après. On ajoute au mélange en agitant 15 à la vitesse de 60 tr/min une solution mélangée composée de 370,8 g d'acide méthacrylique et 79,2 g de divinylbenzène (à 56,8 % de pureté) avec, en solution, 2,25 g d'azo-bis-isobutyronitrile. On polymérisé sous balayage d'azote à une température de 60°C pendant 3 heures.

20 Lorsque la polymérisation est terminée, un polymère en billes se sépare du mélange. On mesure la dimension de particule moyenne des polymères obtenus ; les résultats obtenus sont rapportés dans le tableau I ci-après.

T A B L E A U I

25	Essai n°	Composé métallique	Quantité ajoutée* (% en poids)	Dimension de particules moyenne (mm)
	1 (selon l'invention)	chlorure ferrique	0,5	0,51
	2 "	" "	0,8	0,67
	3 "	" "	1,15	0,70
30	4 "	"	7,0	0,71
	5 "	"	1,15	0,62
	6 "	chlorure ferreux	1,15	0,53
	7 "	chlorure de zinc	1,15	0,53
	1 (comparatif)	chlorure cuivreux	1,15	0,53
	2 "	néant	0	0,43
35	2 "	chlorure ferrique	0,3	0,44
	3 "	" "	20	pas de polymérisation

\*% en poids, exprimé en métal, par rapport à la CMC.

Exemple 2

Le réacteur est le même que dans l'exemple 1 : on introduit 2 067 g d'eau, 4,5 g de CMC et l'un des composés métalliques du tableau II ci-après. On ajoute au mélange une solution mélangée 5 composée de 120 g de styrène, 94,3 g de divinylbenzène, 21,4 g de polystyrène et 214,3 g de toluène dans laquelle on a dissous 4,5 g de peroxyde de benzoyle, en agitant à 70 tr/min. On polymérisé sous balayage d'azote à une température de 70°C pendant 15 heures.

10 Lorsque la polymérisation est terminée, on obtient des polymères en billes dont la dimension de particule moyenne est mesurée comme décrit dans l'exemple 1 ; les résultats obtenus sont rapportés dans le tableau II ci-après.

T A B L E A U   I I

	Essai n°	Composé métallique	Quantité ajoutée* (% en poids)	Dimension de particule moyenne (mm)
15	1 (selon l'invention)	chlorure ferrique	1,15	0,66
	2 " "	" "	2,30	0,73
	3 " "	" "	4,60	0,84
20	4 " "	chlorure ferreux	1,15	0,65
	5 " "	chlorure de zinc	1,15	0,50
	1 (comparatif)	néant	0	0,37
	2 " "	chlorure ferrique	0,3	0,38

\*exprimée comme pour le tableau I.

25 Il est clair que l'invention n'est nullement limitée aux modes de réalisation préférés décrits ci-dessus à titre d'exemples et que l'homme de l'art peut y apporter des modifications sans pour autant sortir de son cadre.

## REVENDICATIONS

1. Procédé pour polymériser en suspension un mélange d'un monomère monovinylique et d'un monomère polyvinylique par utilisation de la carboxyméthylcellulose en tant qu'agent dispersant, ce procédé se caractérisant en ce que l'on introduit dans le système de polymérisation au moins un composé d'un métal choisi dans le groupe formé par le fer, le zinc et le cuivre en quantité de 0,5 à 10% en poids, exprimée en métal, par rapport au poids de la carboxyméthylcellulose.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les proportions relatives entre le monomère polyvinylique et le monomère monovinylique vont de 1 à 120 moles%.
3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les proportions relatives en poids entre l'eau et les monomères dans le mélange en suspension vont de 1:1 à 20:1.
4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la quantité de carboxyméthylcellulose utilisée est de 0,1 à 5% du poids de l'eau contenue dans le système de polymérisation.
5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le monomère monovinylique comprend de l'acide méthacrylique, de l'acide acrylique ou du styrène en tant que composant principal et le monomère polyvinylique comprend du divinylbenzène en tant que composant principal.
6. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le composé métallique est un halogénure, un sel d'acide minéral, un sel d'acide organique, un hydroxyde ou un oxyde d'au moins un métal choisi dans le groupe formé par le fer, le cuivre et le zinc.
7. Procédé selon la revendication 1 ou 6, caractérisé en ce que le composé métallique est un chlorure d'au moins un métal choisi dans le groupe formé par le fer, le cuivre et le zinc.
8. Procédé selon la revendication 1 ou 6, caractérisé en ce que le composé métallique est un composé du fer.
9. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la polymérisation en suspension est effectuée à une température de 60 à 100°C, sous agitation, en présence de 50 à 50 000 ppm, par rapport au poids total des monomères, d'un inducteur de polymérisation.

10. Procédé selon la revendication 1 ou 6, caractérisé en ce que la quantité du composé métallique est de 0,8 à 8% en poids, exprimée en métal, par rapport au poids de la carboxyméthylcellulose.

11. 5 Procédé selon la revendication 1 ou 4, caractérisé en ce que la quantité de carboxyméthylcellulose utilisée est de 0,5 à 2% en poids, par rapport au poids de l'eau contenue dans le système de polymérisation.

12. 10 Procédé selon la revendication 1 ou 3, caractérisé en ce que la quantité d'eau présente dans le mélange en suspension représente de 3 à 10 fois le poids des monomères.

13. 15 Procédé selon la revendication 1 ou 5, caractérisé en ce que le monomère monovinylique comprend de l'acide méthacrylique ou de l'acide acrylique en tant que composant principal et le monomère polyvinylique comprend du divinylbenzène en tant que composant principal, et en ce que la polymérisation en suspension est effectuée dans une solution aqueuse de chlorure de sodium à une concentration de 15 à 25% en poids, cette solution aqueuse étant présente en quantité de 1 à 20 fois le poids des monomères.